

WO2004035514

Publication Title:

METHOD FOR THE PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

Abstract:

11f4 Abstract of WO2004035514

The invention relates to a method for the production of acrylic acid. A product gas mixture, comprising acrylic acid, obtained by catalytic, partial, gas-phase oxidation of an acrylic acid C3 precursor, is fractionally condensed in a rising, packed separating column after direct cooling with a quenching fluid to give crude acrylic acid as a side stream and the acrylic acid oligomers which are formed are cleaved and the resulting cleaved gasses are subjected to a counter-current rectification before recycling. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/035514 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/44, 57/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011015
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2003 (06.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 47 240.8 10. Oktober 2002 (10.10.2002) DE
- (71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: THIEL, Joachim; Kurpfalzstr.140, 67435
Neustadt (DE). HAMMON, Ulrich; Kalmitstr. 8, 68163
Mannheim (DE). BAUMANN, Dieter; Meergarten-
weg 1, 67227 Frankenthal (DE). HEILEK, Jörg; Im
Schlag 17, 69245 Bammental (DE). SCHRÖDER,
Jürgen; Niedererdstr. 20, 67071 Ludwigshafen (DE).
MÜLLER-ENGEL, Klaus Joachim; Bahnhofstr.82,
76297 Stutensee (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; ., 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of acrylic acid. A product gas mixture, comprising acrylic acid, obtained by catalytic, partial, gas-phase oxidation of an acrylic acid C₃ precursor, is fractionally condensed in a rising, packed separating column after direct cooling with a quenching fluid to give crude acrylic acid as a side stream and the acrylic acid oligomers which are formed are cleaved and the resulting cleaved gasses are subjected to a counter-current rectification before recycling.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bei dem ein durch katalytische Gasphasen-Partialoxidation eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure erhaltenes, Acrylsäure enthaltendes, Produktgasgemisch nach direkter Kühlung mit einer Quenchflüssigkeit in sich selbst aufsteigend unter Seitenabzug einer rohen Acrylsäure in einer mit Einbauten versehenen Trennkolonne fraktioniert kondensiert wird und die sich dabei bildenden Acrylsäure-Oligomere rückgespalten und das resultierende Spaltgas vor seiner Rückführung einer Gegenstrom-Rektifikation unterworfen wird.



WO 2004/035514 A1

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

Beschreibung

5

- Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bei dem man durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation wenigstens eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen
- 10 Katalysatoren bei erhöhter Temperatur ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch erzeugt, die Temperatur des heißen, Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches durch direkte Kühlung mit einer Quenchflüssigkeit 1 zunächst verringert und anschließend das abgekühlte, gegebenenfalls Teile an verdampfter Quenchflüssigkeit 1
- 15 enthaltende, Produktgasgemisch in eine mit trennwirksamen Einbauten ausgerüstete Kondensationskolonne leitet, innerhalb der Kondensationskolonne in sich selbst aufsteigen lässt, dabei fraktionierend kondensiert sowie im Seitenabzug als Zielprodukt eine rohe Acrylsäure aus der Kondensationskolonne entnimmt und aus dem
- 20 Sumpf der Kondensationskolonne Acrylsäure-Oligomere enthaltende Sumpfflüssigkeit oder über einen unterhalb des Seitenabzugs für die rohe Acrylsäure gelegenen Seitenabzug Acrylsäure-Oligomere enthaltende Schwersiederfraktion oder ein Gemisch aus solcher Acrylsäure-Oligomere enthaltender Sumpfflüssigkeit und Schwer-
- 25 siederfraktion aus der Kondensationskolonne entnimmt und als Quenchflüssigkeit 1 verwendet, den beim Abkühlen des Produktgasgemisches nicht verdampften Teil der Quenchflüssigkeit 1, gegebenenfalls über den Sumpf oder über die Schwersiederentnahme der Kondensationskolonne oder über beide sowie gegebenenfalls über
- 30 einen Wärmetauscher, im Kreis führt und als Auslass einen Teil der Quenchflüssigkeit 1 aus diesem Kreislauf ausschleust und einem Spaltgefäß zuführt sowie in selbigem die im Auslass der Quenchflüssigkeit 1 enthaltenen Acrylsäure-Oligomere bei erhöhter Temperatur in Acrylsäure rückspaltet und dabei aus der Flüssig-
- 35 phase gasförmig entweichende, Acrylsäure enthaltende, Spaltgase in den Kreislauf der Quenchflüssigkeit 1 oder in die Kondensationskolonne oder in den Kreislauf der Quenchflüssigkeit 1 und in die Kondensationskolonne rückführt, wobei diese Rückführung gasförmig, oder kondensiert, oder teilkondensiert erfolgen kann.
- 40
- Der Begriff rohe Acrylsäure bzw. Rohacrylsäure bringt dabei zum Ausdruck, dass es sich bei der über den Seitenabzug entnommenen Acrylsäure um kein reines Produkt, sondern um ein Gemisch handelt, das neben Acrylsäure (in der Regel ≥ 90 , oder ≥ 95 % des
- 45 Gesamtgewichtes) noch typische Nebenprodukte der Gasphasenoxidation wie z.B. Wasser, niedere Aldehyde (z.B. Furfurale, Acrolein, Benzaldehyd), niedere Carbonsäuren (z.B. Essigsäure,

Propionsäure) etc. enthält. Acrylsäure ist unter anderem durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure (unter diesem Begriff werden solche chemischen Verbindungen zusammengefasst, die formal durch Reduktion von Acrylsäure erhältlich sind; bekannte C₃-Vorläufer von Acrylsäure sind z.B. Propan, Propen, Acrolein, Propionaldehyd und Propionsäure) mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur erhältlich. Dabei werden die genannten Ausgangsgase, in der Regel mit 10 inerten Gasen wie z.B. Stickstoff, CO₂, gesättigten Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt, im Gemisch mit molekularem Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in ein Acrylsäure sowie Nebenkomponenten wie 15 z.B. Furfurale, Benzaldehyd und Maleinsäureanhydrid enthaltendes Produktgasgemisch umgewandelt, aus welchem die Acrylsäure abgetrennt werden muss.

Von Propionaldehyd und/oder Propionsäure ausgehend handelt es 20 sich bei der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation mit molekularem Sauerstoff wenigstens teilweise um eine oxidative Dehydrierung.

Aus der DE-A 199 24 533 ist ein wie eingangs beschriebenes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure bekannt, bei dem eine 25 Grundabtrennung einer rohen Acrylsäure durch fraktionierende Kondensation des Produktgasgemisches der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation vorgenommen wird. Ähnliche Verfahren der Grundabtrennung einer rohen Acrylsäure sind aus der 30 DE-A 199 24 532, aus der WO 01/77056, aus der DE-A 10156016, aus der DE-A 10243625, aus der DE-A 10223058 und aus der DE-A 10235847 bekannt.

Die Rückspaltung der Acrylsäure-Oligomeren verfolgt dabei das 35 Ziel, die Ausbeute an Wertprodukt zu erhöhen.

Ursächlich für die Entstehung von Acrylsäure-Oligomeren ist, dass in kondensierter Phase befindliche Acrylsäure durch reversible Michael-Addition an sich selbst sowie an das sich dabei bildende 40 Acrylsäure-Dimere Acrylsäure-Oligomere (Michael-Addukte) bildet (der Begriff Acrylsäure-Oligomere meint in dieser Schrift stets die entsprechenden Michael-Addukte und nicht durch radikalische Polymerisation entstehende Acrylsäureoligomere).

Ein Beisein von Wasser, dem unvermeidbaren Nebenprodukt einer gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure sowie erhöhte Temperaturen fördern die Bildung von Acrylsäure-Oligomeren.

5

Da Acrylsäure-Oligomere eine höhere Siedetemperatur als Acrylsäure aufweisen, reichern sie sich sowohl im Rahmen einer destillativen Abtrennung von Acrylsäure als auch bei einer fraktionierenden Kondensation des Produktgasgemisches einer gasphasenkatalytisch oxidativen Acrylsäureerzeugung im Schwersiedebereich (z.B. in der Sumpfflüssigkeit) an.

Durch die Einwirkung erhöhter Temperatur unter gleichzeitiger Abtrennung der gebildeten Acrylsäure kann die Michael-Addition umgekehrt werden.

In den Beispielen der DE-A 199 24 533 sitzt dem Spaltgefäß(reaktor) stets ein Spritzschutz auf (z.B. eine kurze, mit Raschigringen gefüllte Kolonne), über den die Acrylsäure enthaltenden Spaltgase gasförmig und ohne Rücklauf abgetrennt und nach nachfolgend erfolgter Kondensation rückgeführt werden.

Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise ist, dass die Reinheit der der Kondensationskolonne entnommenen rohen Acrylsäure nicht voll zu befriedigen vermag. Dies gilt insbesondere dann, wenn die rohe Acrylsäure kristallisativ, extraktiv und/oder rektifikativ weitergereinigt und dabei anfallende Mutterlauge, Sumpfflüssigkeit, Raffinat und/oder Kondensat in die Kondensationskolonne für die fraktionierende Kondensation des Produktgasgemisches der GasphasenPartialoxidation rückgeführt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein verbessertes Verfahren der Grundabtrennung von Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bei dem man durch heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation wenigstens eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei erhöhter Temperatur ein Acrylsäure enthaltendes Produktgasgemisch erzeugt, die Temperatur des heißen, Acrylsäure enthaltenden Produktgasgemisches durch direkte Kühlung mit einer Quenchflüssigkeit 1 zunächst verringert und anschließend das abgekühlte, gegebenenfalls Teile an verdampfter Quenchflüssigkeit 1 enthaltende, Produktgasgemisch in eine mit trennwirksamen Einbauten ausgerüstete Kondensationskolonne leitet, innerhalb der Kon-

densationskolonne in sich selbst aufsteigen lässt, dabei fraktionierend kondensiert sowie im Seitenabzug als Zielprodukt eine rohe Acrylsäure aus der Kondensationskolonne entnimmt und aus dem Sumpf der Kondensationskolonne Acrylsäure-Oligomere enthaltende Sumpfflüssigkeit oder über einen unterhalb des Seitenabzugs für die rohe Acrylsäure gelegenen Seitenabzug Acrylsäure-Oligomere enthaltende Schwersiederfraktion oder ein Gemisch aus solcher Acrylsäure-Oligomere enthaltender Sumpfflüssigkeit und Schwersiederfraktion aus der Kondensationskolonne entnimmt und als Quenchflüssigkeit 1 verwendet, den beim Abkühlen des Produktgasgemisches nicht verdampften Teil der Quenchflüssigkeit 1, gegebenenfalls über den Sumpf oder über die Schwersiederentnahme der Kondensationskolonne oder über beide sowie gegebenenfalls über einen Wärmetauscher, im Kreis führt und als Auslass einen Teil der Quenchflüssigkeit 1 aus diesem Kreislauf ausschleust und einem Spaltgefäß zuführt sowie in selbigem die im Auslass der Quenchflüssigkeit 1 enthaltenen Acrylsäure-Oligomere bei erhöhter Temperatur in Acrylsäure rückspaltet und dabei aus der Flüssigphase gasförmig entweichende, Acrylsäure enthaltende, Spaltgase in den Kreislauf der Quenchflüssigkeit 1 oder in die Kondensationskolonne oder in den Kreislauf der Quenchflüssigkeit 1 und in die Kondensationskolonne rückführt, wobei diese Rückführung gasförmig, oder kondensiert, oder teilkondensiert erfolgen kann, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Spaltgase vor ihrer Rückführung einer Gegenstrom-Rektifikation unterworfen werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht insbesondere darin, dass bei gleicher Ausbeute an roher Acrylsäure der Gehalt der der Kondensationskolonne über Seitenabzug entnommenen rohen Acrylsäure an Nebenprodukten, die bei Normaldruck (1 bar) geringfügig höher wie Acrylsäure siedend (z.B. Benzaldehyd, Furfurale und Maleinsäureanhydrid), vermindert ist. Dem entspricht umgekehrt bei gleichem Nebenkomponentengehalt eine erhöhte Ausbeute an roher Acrylsäure. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die rohe Acrylsäure kristallisativ, extraktiv und/oder rektifikativ weitergereinigt und dabei anfallende Mutterlauge, Sumpfflüssigkeit, Raffinat und/oder Kondensat in die Kondensationskolonne für die fraktionierende Kondensation des Produktgasgemisches der Gasphasen-Partialoxidation rückgeführt wird.

Insbesondere dann, wenn dabei das Verhältnis $P_F : R_F$ des Gehaltes P_F an Furfuralen in der entnommenen rohen Acrylsäure, ausgedrückt als Gew.-% der in der rohen Acrylsäure enthaltenen Acrylsäure, und des Gehaltes R_F an Furfuralen im durch diese z.B. kristallisative Weiterreinigung erhaltenen Reinprodukt, ebenfalls ausgedrückt als Gew.-% der im Reinprodukt enthaltenen Acrylsäure,

≥ 300 , bevorzugt ≥ 1000 , besonders bevorzugt ≥ 2000 , in der Regel aber ≤ 50000 beträgt.

Bei der erfindungsgemäß auf die Spaltgase anzuwendenden Gegenstrom-Rektifikation werden die Spaltgase und Rücklaufflüssigkeit im Gegenstrom zueinander durch eine Rektifikationskolonne geführt.

Als Rektifikationskolonne können dazu alle an sich bekannten Typen von Rektifikationskolonnen verwendet werden. Dies sind alle trennwirksame Einbauten enthaltenden Kolonnen, wobei als Einbauten z.B. Packungen, Füllkörper und/oder Böden in Betracht kommen. Prinzipiell können auch Kolonnen mit rotierenden Einsätzen, sogenannte Rotationskolonnen, verwendet werden, die die Rücklaufflüssigkeit in Tröpfchen versprühen.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird als Rektifikationskolonne für die Spaltgase eine Rektifikationskolonne eingesetzt, die nur Böden und/oder Packungen enthält. Als Böden werden dabei mit Vorteil Dual-Flow-Böden verwendet und mit besonderem Vorteil enthält die Rektifikationskolonne ausschließlich Dual-Flow-Böden als trennwirksame Einbauten.

Unter Dual-Flow-Böden werden in dieser Schrift Platten mit einfachen Durchtrittstellen (Löcher, Schlitz, etc.) verstanden. Das in der Rektifikationskolonne aufsteigende Gas und die in der Rektifikationskolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit treten entgegengesetzt strömend durch die gleichen Durchtrittstellen. Der Querschnitt der Durchtrittstellen wird in an sich bekannter Weise der Belastung der Rektifikationskolonne angepasst. Ist er zu klein, strömt das aufsteigende Spaltgas mit so hoher Geschwindigkeit durch die Durchtrittstellen, dass die in der Rektifikationskolonne absteigende Rücklaufflüssigkeit im wesentlichen ohne Trennwirkung mitgerissen wird. Ist der Querschnitt der Durchtrittstellen zu groß, bewegen sich aufsteigendes Spaltgas und absteigender Rücklauf im wesentlichen ohne Austausch aneinander vorbei und der Boden läuft Gefahr trocken zu laufen. Üblicherweise weisen Dual-Flow-Böden kein Ablaufrohr auf, das sie mit dem nächsten Boden verbindet. Selbstredend kann jeder Dual-Flow-Boden mit den Wänden der Rektifikationskolonne bündig abschließen. Er kann aber auch über Stege mit diesen verbunden sein. Mit abnehmender Belastung der Rektifikationskolonne laufen Dual-Flow-Böden im Unterschied zu hydraulisch abgedichteten Querstromböden trocken.

- Erfindungsgemäß zweckmäßig kann die erfindungsgemäß für die Spaltgase verwendbare Dual-Flow-Boden-Rektifikationskolonne bis zu 60 Dual-Flow-Böden enthalten. In der Regel wird sie 30 bis 50 Dual-Flow-Böden enthalten. Mit Vorteil weisen diese ein Öffnungs-
5 verhältnis (das Verhältnis D:U, gebildet aus dem Flächenanteil des Bodens, der für das Spaltgas durchlässig ist (D) und der Gesamtfläche des Bodens (U)) von 10 bis 20 %, bevorzugt von 10 bis 15 % auf.
- 10 Die Durchtrittstellen der Dual-Flow-Böden sind bevorzugt kreisrunde Löcher mit einem innerhalb des Bodens einheitlichen Kreis-
durchmesser. Letzterer beträgt zweckmäßig 10 bis 30 mm. Im oberen Teil der Kolonne beträgt er mit Vorteil 10 bis 20 mm, bzw. 10 bis 15 mm, und im unteren Teil der Kolonne beträgt er mit Vorteil 20
15 bis 30 mm. Ferner sind die kreisrunden Löcher über den individuellen Dual-Flow-Böden bevorzugt in strenger Dreiecksteilung
gleichmäßig angeordnet (vgl. DE-A 10230219). Ferner zeigt der Stanzgrat der in den erfindungsgemäß mitzuverwendenden Dual-Flow-
Böden herausgestanzten Durchtrittsöffnungen in der erfindungs-
20 gemäß zu verwendenden Rektifikationskolonne bevorzugt nach unten. Üblicherweise sind die Dual-Flow-Böden äquidistant in der Rekti-
fikationskolonne angeordnet. In typischer Weise liegt der Bode-
nabstand bei 300 mm bis 500 mm. Erfindungsgemäß günstig ist auch ein Bodenabstand von 400 mm. In einfacher Weise lässt sich die
25 erfindungsgemäß zu integrierende thermische Rückspaltung in einem Zwangsumlaufentspannungsverdampfer durchführen. Anstelle eines
Zwangsumlaufentspannungsverdampfers kann aber auch z.B. ein Robertverdampfer oder ein Naturumlaufverdampfer eingesetzt wer-
den. Spaltgefäß(reaktor) und Rektifikationskolonne können sowohl
30 räumlich getrennt sein, als auch nahtlos ineinander übergehen. In beiden Fällen führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren den aus dem Kreislauf ausgeschleusten Teil der Quenchflüssigkeit 1 in
zweckmäßiger Weise nicht unmittelbar in das Spaltgefäß, sondern über die diesem aufgesetzte Rektifikationskolonne, vorzugsweise
35 über deren unteren Teil (z.B. letztes Drittel). In zweckmäßiger Weise erfolgt die Zufuhr auf den vierten bis zehnten Dual-Flow-
Boden der Rektifikationskolonne (von unten gerechnet). Die Rückspalttemperatur liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren in zweck-
mäßiger Weise bei 160 bis 190°C, bevorzugt bei 165 bis 175°C. Der
40 für die Rückspaltung gewählte Arbeitsdruck wird vorteilhaft etwas oberhalb (z.B. 100 mbar oberhalb) des Druckes im Quenchkreis 1 liegen. Ein typischer Bereich für für die Rückspaltung geeignete Arbeitsdrucke beträgt 1 bar bis 2 bar.
- 45 Es kann im übrigen erfindungsgemäß zweckmäßig sein, die Rückspaltung unter Zusatz eines anorganischem Salzes, dessen Zusatz zu einer wässrigen Lösung einer starken Brönsted-Säure den pH-

Wert der wässrigen Lösung ins alkalische verschiebt, als Katalysator vorzunehmen, wie es z.B. die DE-C 2 407 236 empfiehlt. Bezogen auf die der Rückspaltung zu unterwerfende Menge an ausgeschleuster Quenchflüssigkeit 1 wird die zuzusetzende Menge an basischem Rückspaltkatalysator in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% betragen. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Rückspaltkatalysatoren sind KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, LiOH, Li_2CO_3 und $CaCO_3$. D.h., geeignete Rückspaltkatalysatoren sind insbesondere die Alkali- und/oder Erdalkalisalze von schwachen anorganischen oder organischen Brönstedsäuren wie z.B. Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure, Ameisensäure oder Essigsäure. Mit anderen Werten eignen sich somit als Rückspaltkatalysatoren vor allem Alkali- und/oder Erdalkaliphosphate, -borate, -carbonate, -hydrogen-carbonate, -formiate und -acetate.

Vorzugsweise wird man die Rückspaltkatalysatoren so wählen, dass sie unter den Rückspaltbedingungen in der ausgeschleusten Quenchflüssigkeit 1 löslich sind. Gemäß US-A 4293347 wirkt sich auch ein Beisein von Dialkylphthalaten vorteilhaft auf die relevante Rückspaltung aus.

Wird die Rückspaltung kontinuierlich durchgeführt (das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt), so sollte die Verweilzeit im Rückspaltreaktor 0,5 h bis 4 h betragen. Wie in der US-A 5733075 sowie in der DE-A 4101879 beschrieben, lässt sich die Rückspaltung der Acrylsäure-Oligomeren prinzipiell auch ohne Zusatz von Spaltkatalysatoren durchführen. Diese Verfahrensweise ist erfindungsgemäß bevorzugt. Es können aber auch saure Spaltkatalysatoren mit verwendet werden. Als solche kommen Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder die festen sauren Katalysatoren der JP-A 178949 in Betracht.

Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, wenn der Rückspaltreaktor (das Spaltgefäß) und die Rektifikationskolonne (vorteilhaft ist auch schon eine alleinige Durchströmung der Rektifikationskolonne) für das Spaltgas von einem Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmt wird. Als solches kommt z.B. Luft, an Sauerstoff enricherte Luft und/oder Kreisgas in Betracht. Unter Kreisgas wird das Gas verstanden, das verbleibt, wenn man aus dem Produktgasgemisch der heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation in der Kondensationskolonne die einfach kondensierbaren (in erster Linie schwerer als Wasser flüchtige und Wasser) Bestandteile weitgehend auskondensiert. Es verlässt die Kondensationskolonne in der Regel an deren Kopf und kann z.B. die nachfolgende, für das erfindungsgemäße Verfahren im Fall einer von Propylen ausge-

henden zweistufigen Gasphasen-Partialoxidation typische, Zusammensetzung aufweisen:

| | |
|----|---------------------------------|
| | 0,2651 Gew.-% Acrylsäure, |
| 5 | 0,0989 Gew.-% Essigsäure, |
| | 2,9333 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0059 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,1720 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0002 Gew.-% Propionsäure, |
| 10 | 0,0002 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0013 Gew.-% Allylformiat, |
| | 4,7235 Gew.-% Sauerstoff, |
| | 2,1171 Gew.-% CO ₂ , |
| | 0,6921 Gew.-% CO, |
| 15 | 0,6466 Gew.-% Propan, |
| | 0,3161 Gew.-% Propylen und |
| | 88,0277 Gew.-% Stickstoff. |

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise führt man das Sauerstoff enthaltende Gas (nachfolgend "Unterstützgas" genannt) unmittelbar in den Spaltreaktor, von wo es zusammen mit den Spaltgasen automatisch der Rektifikationskolonne zugeführt wird. Es könnte aber auch unmittelbar in die Rektifikationskolonne gegeben werden (zweckmäßigerweise unterhalb des ersten Bodens (von unten)). Die Mitverwendung des Sauerstoff enthaltenden Gases wirkt einerseits polymerisationsinhibierend und unterstützt andererseits die Förderung der Spaltgase in die Rektifikationskolonne. Zudem reduziert es den Spaltgaspartialdruck. Anstelle eines Sauerstoff enthaltenden Gases könnte auch ein NO-haltiges Gas verwendet werden. Sowohl im Fall des Sauerstoff als auch im Fall des NO handelt es sich bei den übrigen Gasbestandteilen um Inertgas.

Die Rektifikationskolonne ist (wie auch die Kondensationskolonne) zweckmäßig gegen die Umgebung isoliert. Die Erzeugung der Rücklaufflüssigkeit kann durch direkte und/oder indirekte Kühlung erfolgen. Erfindungsgemäß vorteilhaft wird die Methode der direkten Kühlung angewendet. Dazu werden in einfachster Weise die Spaltgase (bzw. deren Gemisch mit Unterstützgas), die die Rektifikationskolonne an deren Kopf verlassen, einer Quenchvorrichtung zugeführt. Als Quenchvorrichtung 2 können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z.B. Sprühwäscher, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturiwäscher oder Sprühkühler verwendet werden. Bevorzugt wird eine Gleichstromvorrichtung (z.B. eine mit Prallplattendüse) verwendet. Zur indirekten Kühlung der Quenchflüssigkeit 2 wird

diese üblicherweise über einen Wärmeüberträger bzw. Wärmetauscher geführt. Diesbezüglich eignen sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler genannt. Geeignete Kühlmedien sind Luft beim entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.

Als Quenchflüssigkeit 2 wird anwendungstechnisch zweckmäßig eine Teilmenge des beim Quenchen 2 gebildeten Kondensats verwendet. Die andere Teilmenge des beim Quenchen 2 gebildeten Kondensats wird am Kopf der Rektifikationskolonne als Rücklaufflüssigkeit in selbige rückgeführt. In typischer Weise beträgt die Temperatur der Quenchflüssigkeit 2 unmittelbar vorab ihrer Verwendung zum Quenchen 2 etwa 30°C, wohingegen die Rücklaufflüssigkeit in typischer Weise mit etwa 60°C in die Rektifikationskolonne rückgeführt wird. Die Spaltgase selbst bzw. deren Gemisch mit Unterstützgas verlassen die Rektifikationskolonne an deren Kopf in der Regel mit einer Temperatur von 90 bis 100°C. Selbstredend kann der Spaltgasquench (der Quenchkreis 2) auch in die Rektifikationskolonne integriert werden.

Das Massenverhältnis von in die Rektifikationskolonne rückgeführter Rücklaufflüssigkeit zu der Spaltvorrichtung, zugeführter ausgeschleuster Quenchflüssigkeit 1 beträgt typisch ≥ 2 . Häufig beträgt es 2 bis 10 und vorzugsweise 4 bis 8.

Selbstverständlich muss die Spaltgas-Rektifikationskolonne polymerisationsinhibiert betrieben werden. Als Polymerisationsinhibitoren können für diesen Zweck prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Polymerisationsinhibitoren eingesetzt werden. Beispielhaft genannt seien als solche Phenothiazin (PTZ) und p-Methoxyphenol (MEHQ). Häufig werden die letzten beiden kombiniert angewendet. Zweckmäßigerweise werden diese dazu in einer reinen Acrylsäure gelöst zugesetzt.

Insbesondere eleganter Weise lässt sich die Polymerisationsinhibierung des Quenchkreises 2 und der Rektifikationskolonne für die Spaltgase jedoch dadurch bewerkstelligen, dass man dem Quenchkreis 2 eine Teilmenge der ausgeschleusten, polymerisationsinhibiert, d.h. Polymerisationsinhibitoren enthaltenden, Quenchflüssigkeit 1 zusetzt. In typischer Weise enthält die Quenchflüssigkeit 2 so z.B. 0,01 bis 0,02 Gew.-% MEHQ und 0,01 bis 0,02 Gew.-% PTZ.

Das den Quenchkreis 2 gekühlt verlassende Spaltgas bzw. Gemisch aus Spaltgas und Unterstützgas kann erfindungsgemäß sowohl in den Quenchkreis 1 und/oder in die Kondensationskolonne rückgeführt

10

werden. Dies kann sowohl flüssig als auch gasförmig erfolgen. Erfindungsgemäß bevorzugt erfolgt diese Rückführung gasförmig. Mit Vorteil wird in den Sumpfraum der Kondensationskolonne rückgeführt. Dabei kann diese Rückführung sowohl in die Sumpfflüssigkeit 5 getaucht, als auch oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Sumpfflüssigkeit und unterhalb des ersten Bodens der Kondensationskolonne erfolgen. Anwendungstechnisch zweckmäßig enthält der Sumpfraum der Kondensationskolonne einen Tropfenabscheider (z.B. einen Zentrifugaltropfenabscheider), um ein Mitreißen von Sumpfflüssigkeitströpfchen durch aufsteigendes Gas zu unterdrücken. 10

Der im Spaltreaktor verbleibende schwerflüchtige Rückstand wird beim erfindungsgemäßen Verfahren regelmäßig seiner Entsorgung, z.B. seiner Verbrennung, zugeführt. Durch Zusatz eines organischen Lösungsmittels, z.B. von Methanol, wird der schwerflüchtige Spaltrückstand bei Bedarf fluid gehalten. Anstelle von Methanol 15 können auch andere hydrophile organische Flüssigkeiten wie z.B. Ethanol oder organische Säuren (z.B. Ethylhexansäure, Propionsäure) oder Rückstände aus der Herstellung dieser Säuren verwendet werden. An dieser Stelle sei noch festgehalten, dass der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Quenchflüssigkeit 1 bei Bedarf eine höher als Acrylsäure siedende inerte organische Flüssigkeit zugesetzt werden kann, die die Quenchflüssigkeit 1 fluid hält. Als solche hochsiedenden inerten organischen Flüssigkeiten kommen insbesondere alle diejenigen in Betracht, 20 die in der DE-A 2136396 und in der DE-A 4308087 empfohlen werden.

Dies sind im wesentlichen Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 160°C liegt. Beispielhaft genannt seien Ethylhexansäure, N-Methylpyrrolidon, Mittelölfraktionen aus der Paraffindestillation, Diphenylether, Diphenyl oder Mischungen der vorgenannten Flüssigkeiten wie z.B. ein Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl. Günstig 35 sind die Verwendung eines Gemisches bestehend aus einer Mischung von 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl, sowie, bezogen auf diese Mischung, 0,1 bis 25 Gew.-% o-Dimethylphthalat. Im vorgenannten Fall wird bei der Rückspaltung wenigstens eine Teilmenge der mitverwendeten inerten organischen Flüssigkeit mitverdampfen. Verbleibt eine Teilmenge der organischen Flüssigkeit im Spaltrückstand, kann selbiger einer Aufarbeitung zugeführt werden, in der das mitverwendete Lösungsmittel, z.B. destillativ, abgetrennt und in den Quenchkreis 1 rückgeführt wird. Die verbleibenden Schwertsieder werden entsorgt.

45

11

In typischer Weise ist das Acrylsäure enthaltende Produktgasgemisch einer heterogen katalysierten Gasphasen-Partialoxidation von C₃-Vorläufern der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff an in festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren wie folgt zusammengesetzt (insbesondere dann, wenn als C₃-Vorläufer Propylen verwendet wird):

- 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure,
- 0,05 bis 10 Gew.-% molekularer Sauerstoff,
- 10 1 bis 30 Gew.-% Wasser,
- > 0 bis 5 Gew.-% Essigsäure,
- > 0 bis 3 Gew.-% Propionsäure,
- > 0 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder Maleinsäure-Anhydrid,
- 0 bis 2 Gew.-% Acrolein,
- 15 0 bis 1 Gew.-% Formaldehyd,
- > 0 bis 1 Gew.-% Furfurale,
- > 0 bis 0,5 Gew.-% Benzaldehyd,
- 0 bis 1 Gew.-% Propylen, und als Restmenge inerte Gase wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und/
- 20 oder Propan.

Üblicherweise enthält das Produktgasgemisch, bezogen auf enthaltene Acrylsäure, $\geq 0,005$ mol-%, häufig $\geq 0,03$ mol-%, an Furfuralen. In der Regel beträgt der so bezogene Furfuralgehalt jedoch

25 ≤ 3 mol.-%.

Die Gasphasen-Partialoxidation selbst kann wie im Stand der Technik beschrieben durchgeführt werden. Ausgehend von Propylen kann die Gasphasen-Partialoxidation z.B. in zwei aufeinanderfolgenden

30 Oxidationsstufen durchgeführt werden, wie sie in der EP-A 700714 und in der EP-A 700893 beschrieben sind. Selbstverständlich können aber auch die in der DE-A 19740253 sowie in der DE-A 19740252 zitierten Gasphasen-Partialoxidationen zur Anwendung kommen.

35 Im Sinne einer geringen Menge gebildeter NebenkompONENTEN wird die Propylen-Gasphasen-Partialoxidation bevorzugt wie in der DE-A 10148566 beschrieben durchgeführt. Als Propylenquelle kann dazu Polymer grade Propylen oder Chemical grade Propylen gemäß der DE-A 10232748 verwendet werden. Handelt es sich bei dem ver-

40 wendeten C₃-Vorläufer um Propan, kann die Partialoxidation wie in der DE-A 10245585 beschrieben durchgeführt werden.

Häufig beträgt die Temperatur der Gasphasen-Partialoxidation verlassenden Produktgasgemisches 150 bis 350°C, vielfach 200 bis

45 300°C, manchmal bis zu 500°C.

12

In einer Quenchvorrichtung 1 wird das heiße Produktgasgemisch erfindungsgemäß durch direkte Kühlung in der Regel auf eine Temperatur von 100 bis 180°C abgekühlt, bevor es, anwendungs-
technisch vorteilhaft gemeinsam mit der verwendeten Quenchflüs-
sigkeit 1, zum Zweck der fraktionierenden Kondensation bevorzugt
5 in den unteren Abschnitt (bevorzugt den untersten, z.B. den Sump-
fraum) einer trennwirksamen Einbauten enthaltenden Kondensations-
kolonne geleitet wird.

- 10 Als Kondensationskolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängi-
gen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder
Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventil-
böden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. In typischer Weise be-
trägt bei einer Bodenkolonne die Gesamtzahl an Trennböden 20 bis
15 100, häufig 20 bis 80 und bevorzugt 50 bis 80.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Kondensationskolonne eine sol-
che, die von unten nach oben, zunächst Dual-Flow-Böden und im An-
schluss daran hydraulisch abgedichtete Querstromböden (z.B. Thor-
mann®-Böden) als trennwirksame Einbauten enthält, wie es die
20 DE-A 19924532 und die DE-A 10243625 empfehlen. Die Anzahl der
Dual-Flow-Böden kann dabei 5 bis 60, häufig 25 bis 45, und die
Anzahl der hydraulisch abgedichteten Querstromböden ebenfalls 5
bis 60, häufig 30 bis 50 betragen. Wird der Sauerwasserquench
25 (Quench 3) in die Kondensationskolonne integriert, so kommen für
diesen Bereich der Kondensationskolonne (Acrylsäuregehalt der
Rücklaufflüssigkeit von unten nach oben betrachtet in der Regel
 ≤ 10 Gew.-%) als trennwirksame Einbauten bevorzugt Ventiliböden in
Betracht, wie es die DE-A 19924532 und die DE-A 10243625 be-
30 schreiben. Prinzipiell könnten aber auch andere gängige trenn-
wirksame Einbauten verwendet werden.

Als Quenchvorrichtung 1 können alle im Stand der Technik für die-
sen Zweck bekannten Vorrichtungen (z.B. Sprühwäscher, Venturiwä-
35 scher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Ober-
flächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher
oder Sprühkühler verwendet werden.

Zur indirekten Kühlung oder Erwärmung der Quenchflüssigkeit 1
40 wird diese, insbesondere beim Anfahren, bevorzugt über einen
Wärmeüberträger bzw. Wärmetauscher geführt. Diesbezüglich eignen
sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevor-
zugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und
Luftkühler genannt. Geeignete Kühlmedien sind Luft beim entspre-
45 chenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser,
bei den anderen Kühlvorrichtungen.

13

Als Quenchflüssigkeit 1 kann erfindungsgemäß z.B. aus dem Sumpf der Kondensationskolonne Acrylsäure-Oligomere enthaltende Sumpfflüssigkeit, oder über einen in Sumpfnähe gelegenen Seitenabzug Acrylsäure-Oligomere enthaltende Schwersiederfraktion oder,
5 erfindungsgemäß bevorzugt, ein Gemisch aus solcher Acrylsäure-Oligomere enthaltender Sumpfflüssigkeit und Schwersiederfraktion verwendet werden. Vorzugsweise wird nur der aus dem Sumpf der Kondensationskolonne entnommene Anteil der Quenchflüssigkeit 1 über den oben genannten Wärmetauscher geführt. Die Temperatur der
10 Quenchflüssigkeit 1 beträgt beim Eintritt in die Quenchvorrichtung 1 erfindungsgemäß zweckmäßig in der Regel 90°C bis 120°C.

Die Einleitstelle für das gequenchte Produktgasgemisch der katalytischen Gasphasen-Partialoxidation, erfindungsgemäß bevorzugt
15 im Gemisch mit der zur direkten Kühlung verwendeten Quenchflüssigkeit 1, in die Kondensationskolonne befindet sich vorteilhaft im Sumpfraum dieser Kolonne, der mit Vorteil einen Zentrifugaltropfenabscheider integriert enthält und in der Regel durch einen ersten Kaminboden von der untersten trennwirksamen Einbaute getrennt ist. In der besonders bevorzugten Ausführungsvariante der
20 Kondensationskolonne und des erfindungsgemäßen Verfahrens, die im folgenden ausschließlich beschrieben werden, handelt es sich bei dieser um den ersten Dual-Flow-Boden einer ersten Serie von zweckmäßig äquidistant angeordneten, Dual-Flow-Böden. Der Kaminboden fungiert gleichzeitig als Sammelboden, von dem kontinuierlich Kondensat (Acrylsäure-Oligomere enthaltende Schwersiederfraktion) entnommen und als Teil der Quenchflüssigkeit 1 in die
25 Quenchvorrichtung 1 geführt wird. Die erste Serie von Dual-Flow-Böden wird von einem zweiten Kaminboden (Fangboden) abgeschlossen. Von diesem zweiten Fangboden wird im Seitenabzug als Mittelsiederfraktion rohe Acrylsäure kontinuierlich entnommen, die im Normalfall eine Reinheit von ≥ 90 bzw. ≥ 95 Gew.-% aufweist.

Zweckmäßigerweise wird man diese rohe Acrylsäure weiteren
35 destillativen (rektifikativen) und/oder kristallisativen Weiterreinigungsstufen zuführen und wenigstens einen Teil der im Rahmen dieser Destillation (Rektifikation) und/oder Kristallisation anfallenden Sumpfflüssigkeiten und/oder Mutterlaugen unterhalb des zweiten, aber oberhalb des ersten Fangbodens in die Kondensationskolonne rückführen. Vorzugsweise erfolgt diese Rückführung
40 wärmeintegriert. D.h., die kalte rückzuführende Mutterlauge wird über eine oder mehrere hintereinander angeordnete indirekte Wärmeaustauschstufen verwendet, um die der Kondensationskolonne entnommene, kristallisativ weiterzureinigende, rohe Acrylsäure abzu-
45 kühlen. Gleichzeitig wird dadurch eine Erwärmung der Mutterlauge bewirkt.

14

In zweckmäßiger Weise wird man die als Mittelsiederfraktion entnommene rohe Acrylsäure zum Zweck der Weiterreinigung einer Kristallisation zuführen. Das zu verwendende Kristallisationsverfahren unterliegt prinzipiell keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden.

Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden rohen Acrylsäure vorab der Kristallisation Wasser zugesetzt werden (in der Regel enthält diese dann, bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure, bis zu 10 Gew.-%, meist bis zu 5 Gew.-% an Wasser). Bei erhöhten Aldehyd- oder sonstigen Nebenkongponentengehalten kann eine Wasserzugabe unterbleiben, da die Aldehyde in diesem Fall die Funktion des Wasser zu übernehmen vermögen.

15

Es überrascht, dass eine veresterungsgerechte (z.B. für die Herstellung von n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat) Acrylsäure (Reinheit ≥ 98 Gew.-%) bereits durch eine einzige Kristallisationsstufe erzielt werden kann. Zweckmäßigerweise wird diese Kristallisationsstufe als Suspensionskristallisation ausgeführt, wie es in Spalte 10 der DE-A 19924532 bzw. in Beispiel 1 der DE-A 10223058 beschrieben ist. Die bei der Suspensionskristallisation entstehenden Acrylsäure-Kristalle haben eine würfel- bis quaderförmige Erscheinungsform. Das Länge (L) zu Dicke (D) Verhältnis liegt dabei üblicherweise im Bereich von L:D = 1:1 bis L:D = 6:1, bevorzugt im Bereich 1:1 bis 4:1, und besonders bevorzugt im Bereich 1,5:1 bis 3,5:1. Die Dicke D der Kristalle liegt üblicherweise im Bereich von 20 bis 600 μm , oft bei 50 bis 300 μm . Die Länge L der Kristalle liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 1500 μm , oft bei 200 bis 800 μm . Die Abtrennung des Suspensionskristallisats von der verbliebenen Mutterlauge kann im Fall von veresterungsgerechter Acrylsäure auf einer Zentrifuge (z.B. einer 2- oder 3-stufigen Schubzentrifuge) erfolgen, wobei die abgetrennten Kristalle in vorteilhafter Weise auf der Zentrifuge mittels aufgeschmolzenem Reinkristallisat gewaschen werden. Trennt man das Suspensionskristallisat von der verbliebenen Mutterlauge mittels einer Schmelzwaschkolonne (z.B. einer solchen gemäß der WO 01/77056, oder der DE-A 10156016, oder der DE-A 10223058), kann mittels einer einzigen Kristallisationsstufe sogar superabsorbergerechte Acrylsäure (Reinheit $\geq 99,7$ Gew.-%), d.h., Acrylsäure, die sich zur Herstellung von Wasser superabsorbierenden oder sonstigen Polyacrylaten eignet, erzielt werden. In diesem Fall führt man in zweckmäßiger Weise die Gesamtmenge der abgetrennten Mutterlauge in die erfindungsgemäße Trennkolonne zurück.

15

Die Kristallisation kann aber auch als fraktionierte Fallfilmkristallisation durchgeführt werden, wie sie die EP-A 616998 empfiehlt. Diese kann z.B. drei oder mehr (z.B. 3 bis 4) Reinigungsstufen umfassen (diesbezüglich geeignete Fallfilmkristallisatoren können z.B. 1000 bis 1400 Kristallisationsrohre einer Länge von 10 bis 15 m und eines Außendurchmessers von 50 bis 100 mm enthalten). Die in einer höheren Reinigungsstufe abgetrennte Mutterlauge kann in eine der vorgehenden Reinigungsstufen rückgeführt werden. Die in der ersten Reinigungsstufe abgetrennte Mutterlauge wird vorteilhaft vollständig in die Kondensationskolonne rückgeführt. Alternativ zur Rückführung in eine der vorhergehenden Reinigungsstufen können die Mutterlaugen der einzelnen Reinigungsstufen auch in ihrer Gesamtmenge in die Kondensationskolonne rückgeführt werden. Das Reinprodukt der vorletzten Reinigungsstufe kann vollständig oder nur teilweise der letzten Reinigungsstufe zugeführt werden. Erfolgt nur eine Teilzuführung wird man die verbleibende Restmenge in der Regel mit dem Reinprodukt der letzten Reinigungsstufe zum dann verbrauchsgerechten Endprodukt abmischen.

20

Erfindungsgemäß zweckmäßig wird man eine Teilmenge der dem zweiten Fangboden entnommenen rohen Acrylsäure dem unterhalb dieses Fangbodens befindlichen Dual-Flow-Boden zuführen. Diesem Boden wird man in der Regel auch gegebenenfalls in die Kondensationskolonne rückzuführende Mutterlauge zuführen. Vorab der Zufuhr wird man die Mutterlauge in der Regel, wie bereits beschrieben, wärmeintegriert auf eine Temperatur erwärmen, die in etwa der Entnahmetemperatur der rohen Acrylsäure entspricht.

30 Eine andere Teilmenge der dem zweiten Fangboden entnommenen rohen Acrylsäure wird man durch indirekten Wärmeaustausch um 10 bis 15°C erwärmen und oberhalb der Entnahmestelle, bevorzugt unmittelbar unterhalb des ersten nachfolgenden Dual-Flow-Bodens, in die Kondensationskolonne rückführen. Diese Maßnahme wirkt sich günstig auf den Essigsäuregehalt der entnommenen rohen Acrylsäure aus.

Oberhalb des zweiten Fangbodens schließt sich zunächst eine zweite Serie von, zweckmäßigerweise äquidistanten, Dual-Flow-Böden an, die dann von hydraulisch abgedichteten Querstrom-Stoffaustauschböden (z.B. Thormann-Böden oder modifizierte Thormann-Böden gemäß DE-A 10243625), die zweckmäßigerweise gleichfalls äquidistant angeordnet sind, abgelöst werden. Der oberste Dual-Flow-Boden ist häufig als Verteilerboden ausgerüstet. D.h., er weist z.B. Überlaufrinnen mit gezacktem Überlauf auf.

45

16

Die Querstrom-Stoffaustauschböden werden mit einem dritten Kaminboden (Fangboden) abgeschlossen.

- Oberhalb des dritten Fangbodens befinden sich, vorzugsweise zwei-
5 flutige, Ventilböden. Das Prinzip von Ventilböden sowie erfindungsgemäß verwendbare Ventilböden finden sich z.B. in Technische Fortschrittsberichte, Band 61, Grundlagen der Dimensionierung von Kolonnenböden, S. 96 bis 138. Sie sind im wesentlichen dadurch charakterisiert, dass sie dem durchströmenden Dampf über einen
10 weiten Belastungsbereich eine der jeweiligen Belastung entsprechende Durchstromöffnung zur Verfügung stellen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Ballastböden verwendet. D.h., in den Öffnungen des Bodens befinden sich Käfige mit durch Gewichte verschlossenen Öffnungen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind VV12-Ventile
15 der Fa. Stahl, DE, Viernheim. Im Ventilbodenraum kondensiert im wesentlichen Wasser sowie schwerer als Wasser flüchtige Bestandteile. Das dabei gewonnene Kondensat wird als Sauerwasser bezeichnet.
- 20 Vom dritten Fangboden wird kontinuierlich Sauerwasser entnommen. Ein Teil des entnommenen Wassers wird auf den obersten der Querstrom-Stoffaustauschböden in die Kondensationskolonne rückgeführt. Ein anderer Teil des entnommenen Sauerwassers wird durch indirekten Wärmetausch abgekühlt und, in zweckmäßiger Weise ges-
25 plittet, ebenfalls in die Kondensationskolonne rückgeführt. Eine Teilmenge wird dabei auf den obersten Ventilboden (mit einer Temperatur von 15 bis 25, bevorzugt 20 bis 25°C) und die andere Teilmenge auf einen zwischen dem dritten Fangboden und dem obersten Ventilboden etwa mittig gelegenen Ventilboden in die erfindungs-
30 gemäße Trennkolonne rückgeführt (mit einer Temperatur von 20 bis 35, bevorzugt 25 bis 30°C).

Ein Teil der Abkühlung wird dadurch bewirkt, dass das Sauerwasser über den Verdampfer des C₃-Vorläufers (z.B. den Propylenverdamp-
35 fer) geführt wird, um flüssig gelagerten C₃-Vorläufer, z.B. Propylen, für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation in die Gasphase zu überführen.

- Leichter als Wasser flüchtige Bestandteile werden am Kopf der er-
40 findungsgemäßen Trennkolonne gasförmig abgezogen und im Normalfall wenigstens teilweise als Verdünnungsgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt. Um im Kreisgasverdichter Kondensation zu vermeiden, wird das Abgas zuvor durch indirekten Wärmeaustausch überhitzt. Der nicht im Kreis geführte Teil des Abgases wird nor-
45 malerweise der Verbrennung zugeführt. Ein Teil des Kreisgases wird, wie bereits beschrieben, in vorteilhafter Weise als

Unterstützungsgas bei der Spaltung der Acrylsäure-Oligomere mitverwendet.

Zum Zweck der Polymerisationsinhibierung wird dem obersten der hydraulisch abgedichteten Querstrom-Stoffaustauschböden eine Lösung von p-Methoxyphenol (= MEHQ) in Acrylsäure und gegebenenfalls zusätzlich eine Lösung von Phenothiazin in Acrylsäure zugeführt. Als Acrylsäure wird dabei vorzugsweise eine reine Acrylsäure verwendet, wie sie bei der Weiterreinigung der entnommenen rohen Acrylsäure erzeugt wird. Beispielsweise kann die im Rahmen der kristallisativen Weiterreinigung erzeugte Reinacrylsäure (Reinprodukt) verwendet werden. Diese Lösung wird zweckmäßig auch zur Reinproduktstabilisierung verwendet.

Zusätzlich wird etwa in der Mitte des Kolonnenabschnitts mit den hydraulisch abgedichteten Querstrom-Stoffaustauschböden eine Lösung von Phenothiazin (= PTZ) in Reinprodukt zugeführt.

Prinzipiell kann die Sauerwasserbildung auch außerhalb der Kondensationskolonne praktiziert werden. In diesem Fall wird man aus dem dann am Kopf der Kondensationskolonne entweichenden Leichtsieder gasstrom in zweckmäßiger Weise durch direkte Kühlung in einem an Einbauten freien oder Einbauten enthaltenden Raum mittels einer Quenchflüssigkeit 3 im wesentlichen Wasser auskondensieren. Das dabei gewonnene Kondensat ist wiederum das Sauerwasser. Einen Teil des Sauerwassers wird man dann in sinnvoller Weise zur Erhöhung der Trennleistung am Kopf der Kondensationskolonne in selbige rückführen. Ein weiterer Teil des Sauerwassers wird zweckmäßigerweise ausgeschleust und entsorgt (z.B. verbrannt) und der verbleibende Teil des Sauerwassers wird üblicherweise in einem externen Wärmetauscher indirekt abgekühlt und als die Quenchflüssigkeit 3 verwendet. Leichter als Wasser flüchtige Bestandteile des Leichtsiederstroms bilden wiederum Abgas, das normalerweise wenigstens teilweise als Kreisgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt bzw. bei der Rückspaltung mitverwendet wird.

Zweckmäßig erstrecken sich die Dual-Flow-Böden bei der bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Kondensationskolonne in etwa bis zu dem Querschnitt in der Kondensationskolonne, von dem ab die Acrylsäuregehalte der Rücklaufflüssigkeit zum Kolonnenkopf hin betrachtet ≤ 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Rücklaufflüssigkeit, betragen.

Die Anzahl an Dual-Flow-Böden beträgt, wie bereits gesagt, für die Vorzugsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Regel 25 bis 45. Ihr Öffnungsverhältnis liegt zweckmäßig bei 15 bis 25 %. Als Durchtrittsstellen weisen die Dual-Flow-Böden dabei be-

18

vorzugt kreisrunde Löcher mit einem einheitlichen Kreisdurchmesser auf. Letzterer beträgt zweckmäßig 10 bis 20 mm. Bei Bedarf kann man in der Kondensationskolonne die Lochdurchmesser von oben nach unten verjüngen oder vergrößern und/oder die Anzahl der Löcher vermindern oder vergrößern (z.B. kann der Lochdurchmesser einheitlich 14 mm betragen und das Öffnungsverhältnis von oben nach unten von 17,4 % auf 18,3 % zunehmen). Jedoch kann die Lochanzahl auch über alle Dual-Flow-Böden konstant sein. Ferner sind die kreisrunden Löcher über den individuellen Dual-Flow-Böden bevorzugt in strenger Dreiecksteilung gleichmäßig angeordnet (vgl. DE-A 10230219).

Außerdem zeigt der Stanzgrat der in den Dual-Flow-Böden herausgestanzten Durchtrittsöffnungen in der Kondensationskolonne bevorzugt nach unten (unerwünschte Polymerisatbildung wird dadurch gemindert).

Erfindungsgemäß sinnvoll ist es, wenn die Anzahl der in der Kondensationskolonne eingesetzten Dual-Flow-Böden etwa 10 bis 15 theoretischen Trennstufen entspricht.

Die Anzahl der sich an die Dual-Flow-Böden in der erfindungsgemäß bevorzugten Kondensationskolonne anschließenden hydraulisch abgedichteten Querstrom-Stoffaustauschböden wird, wie bereits erwähnt, in der Regel 30 bis 50 betragen. Ihr Öffnungsverhältnis wird zweckmäßig 5 bis 25 %, bevorzugt 10 bis 20 % betragen (das Öffnungsverhältnis gibt ganz generell den prozentualen Anteil der Durchtrittsquerschnitte am Gesamtquerschnitt wieder; es liegt bei den vorzugsweise mitzuverwendenden Querstrom-Stoffaustauschböden ganz generell zweckmäßig im vorgenannten Bereich).

Einflutige Querstrom-Stoffaustauschböden werden erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt.

In der Regel wird die Anzahl der hydraulisch abgedichteten Querstromböden für die Vorzugsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens so bemessen, dass sie etwa 10 bis 30, häufig 25 theoretischen Trennstufen entspricht.

Sowohl die hydraulisch abgedichteten Querstromböden als auch gegebenenfalls mitverwendete Ventilböden weisen wenigstens einen Ablaufschacht auf. Sie können beide sowohl einflutig als auch mehrflutig, z.B. zweiflutig gestaltet sein. Dabei können sie auch bei einflutiger Gestaltung mehr als einen Ablaufschacht aufweisen. In der Regel sind auch die Zulaufschächte der Ventilböden hydraulisch abgedichtet.

Die Polymerisationsinhibierung des Quenchsystems 1 für das Produktgasgemisch der partiellen Gasphasenoxidation kann sowohl über in zum Quenchen verwendeter Sumpfflüssigkeit enthaltene Polymerisationsinhibitoren als auch über in zum Quenchen verwendeter Schwersiederfraktion enthaltene Polymerisationsinhibitoren bewerkstelligt werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt nochmals darin begründet, daß es bei gleicher Ausbeute eine erhöhte Reinheit der rohen Acrylsäure (und damit aller nachfolgenden Reinigungsstufen derselben) bzw. bei gleicher Reinheit eine erhöhte Ausbeute an roher Acrylsäure (und damit aller nachfolgenden Reinigungsstufen derselben) bedingt. Alle in dieser Schrift gemachten Aussagen gelten insbesondere für ein Produktgasgemisch, das durch heterogene Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure erhalten wurde. Die vorstehend beschriebene bevorzugte Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens beschränkt in keinster Weise dessen allgemeine Ausführbarkeit.

Beispielsweise kann es auch wie in Figur 2 der DE-A 19924533 dargestellt oder wie in der DE-A 10235847 beschrieben durchgeführt werden, jedoch mit dem Unterschied, daß die Spaltgase vor ihrer Rückführung einer Gegenstrom-Rektifikation unterworfen werden.

25 Beispiel und Vergleichsbeispiel

1. Beispiel (beschrieben wird der stationäre Zustand)

Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propylen der Reinheit „polymer grade“ wurde ein eine Temperatur von 270°C aufweisendes Produktgasgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung erhalten:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 11,8201 Gew.-% Acrylsäure, |
| 35 | 0,2685 Gew.-% Essigsäure, |
| | 5,2103 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0279 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0989 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,1472 Gew.-% Acrolein, |
| 40 | 0,0028 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,0033 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0014 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0005 Gew.-% Allylformiat, |
| | 0,0038 Gew.-% Benzaldehyd, |
| 45 | 0,1352 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| | 0,0113 Gew.-% Benzoesäure, |
| | 0,0147 Gew.-% Phthalsäureanhydrid, |

20

| | |
|---|------------------------------------|
| | 1,8042 Gew.-% CO ₂ , |
| | 0,5898 Gew.-% CO, |
| | 0,5519 Gew.-% Propan, |
| | 0,2693 Gew.-% Propylen, |
| 5 | 4,0253 Gew.-% O ₂ , und |
| | 75,0145 Gew.-% N ₂ . |

Weitere Bestandteile werden nicht detektiert.

- 10 Das Produktgasgemisch (170855 kg/h) wird in einem im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler (Quench 1) durch direkte Kühlung auf eine Temperatur von 113,2°C abgekühlt.

- Die zur Direktkühlung verwendete Flüssigkeit (Quenchflüssigkeit
15 1) ist ein Gemisch aus Sumpfflüssigkeit, die dem Sumpf der im folgenden beschriebenen Kondensationskolonne entnommen wird, und aus Schwersiederfraktion, die dem den Sumpfraum dieser Kondensationskolonne abschließenden ersten Fangboden entnommen wird.

- 20 Die Zusammensetzung der Sumpfflüssigkeit lautet:

| | |
|----|---|
| | 41,0698 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,2047 Gew.-% Essigsäure, |
| | 0,8436 Gew.-% Wasser, |
| 25 | 0,0094 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0009 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,0116 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0231 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,2317 Gew.-% Furfurale, |
| 30 | 0,0011 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0001 Gew.-% Allylformiat |
| | 0,2506 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 6,1970 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| | 0,7396 Gew.-% Benzoesäure, |
| 35 | 0,9658 Gew.-% Phthalsäureanhydrid, |
| | 21,0855 Gew.-% Diacrylsäure, |
| | 24,4047 Gew.-% Polyacrylsäure (Michael-Addukte), |
| | 0,4886 Gew.-% Phenothiazin, |
| | 0,6618 Gew.-% MEHQ, |
| 40 | 0,0819 Gew.-% sonstige hochsiedende Bestandteile, und |
| | 0,0002 Gew.-% Sauerstoff. |

Die Schwersiederfraktion weist folgende Zusammensetzung auf:

| | |
|----|----------------------------|
| 45 | 91,6313 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,3777 Gew.-% Essigsäure, |
| | 1,4924 Gew.-% Wasser, |

21

| | |
|----|------------------------------------|
| | 0,0145 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0016 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,0108 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0528 Gew.-% Propionsäure, |
| 5 | 0,4322 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0025 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0003 Gew.-% Allylformiat, |
| | 0,3321 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 4,4666 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| 10 | 0,0193 Gew.-% Benzoesäure, |
| | 0,0169 Gew.-% Phthalsäureanhydrid, |
| | 1,0767 Gew.-% Diacrylsäure, |
| | 0,0175 Gew.-% Phenothiazin, |
| | 0,0544 Gew.-% MEHQ, und |
| 15 | 0,0004 Gew.-% Sauerstoff. |

Die Menge der entnommenen Schwersiederfraktion beträgt 72629 kg/h. Sie wird mit einer Temperatur von 99,5°C entnommen und mit dieser Temperatur dem Sprühkühler (Quench 1) zugeführt. Die
 20 Menge der der Kondensationskolonne entnommenen Sumpfflüssigkeit beträgt 249816 kg/h. Sie wird mit einer Temperatur von 110,8°C entnommen. Dem Sprühkühler wird mit dieser Temperatur nur eine Menge von 247216 kg/h zugeführt. 2300 kg/h werden der Rückspaltung zugeführt und 300 kg/h werden dem Quenchkreis 2 zuge-
 25 führt, um diesen gegen unerwünschte Polymerisation zu inhibieren.

Das bei der Direktkühlung resultierende Gemisch aus auf 113,2°C abgekühltem Produktgasgemisch und Quenchflüssigkeit 1 wird als solches in den Sumpf der Kondensationskolonne geführt. Der Druck
 30 im Sumpfraum und im Quench 1 beträgt 1,48 bar. Die Höhe der Kondensationskolonne beträgt 54,3 m.

Der Innendurchmesser der Kondensationskolonne beträgt im Bereich der Thormann-Böden 6,5 m und ansonsten 6,0 m.

35 2300 kg/h der entnommenen Sumpfflüssigkeit werden einer (Rück)spaltvorrichtung bestehend aus einem Zwangsumlaufentspannungsverdampfer und einer auf diesen nahtlos aufgesetzten Dual-Flow-Boden Rektifikationskolonne zugeführt. Die Anzahl der Dual-
 40 Flow-Böden beträgt 50. Ebenso wie die Kondensationskolonne ist die Reaktifikationskolonne gegen die Umgebung isoliert. Der Innendurchmesser der Rektifikationskolonne beträgt über alle Dual-Flow-Böden einheitlich 2,4 m. Ihre Höhe liegt bei 27 m. Die Dual-Flow-Böden sind in der Rektifikationskolonne äquidistant (400 mm)
 45 angeordnet. Ihr Öffnungsverhältnis beträgt einheitlich 12 %. Von unten nach oben betrachtet beträgt der Lochdurchmesser der ersten acht Dual-Flow-Böden einheitlich 25 mm (Lochanordnung ent-

22

sprechend strenger Dreiecksteilung) und der Lochdurchmesser aller nachfolgenden Dual-Flow-Böden liegt einheitlich bei 14 mm (Lochanordnung ebenfalls entsprechend strenger Dreiecksteilung). Die Zufuhr der der Rückspaltung zu unterwerfenden Sumpfflüssigkeit erfolgt auf den achten Dual-Flow-Boden (von unten).

In den Zwangsumlaufverdampfer werden 25481 kg/h von am Kopf der Kondensationskolonne abgeführten, nachfolgend überhitztem und komprimiertem Kreisgas (als Unterstützungsgas) zugeführt (Druck = 2,9 bar; Temperatur: 160°C).

Die Zusammensetzung des Kreisgases lautet:

| | |
|----|---------------------------------|
| | 0,2651 Gew.-% Acrylsäure, |
| 15 | 0,0989 Gew.-% Essigsäure, |
| | 2,9333 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0059 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,1720 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0002 Gew.-% Propionsäure, |
| 20 | 0,0002 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0013 Gew.-% Allylformiat, |
| | 4,7235 Gew.-% Sauerstoff, |
| | 2,1171 Gew.-% CO ₂ , |
| | 0,6921 Gew.-% CO, |
| 25 | 0,6466 Gew.-% Propan, |
| | 0,3161 Gew.-% Propylen und |
| | 88,0277 Gew.-% Stickstoff. |

Dem Zwangsumlaufentspannungsverdampfer werden stetig 558028 kg/h Flüssigphase mit einer Temperatur von 156,5°C entnommen. Davon werden 557457 kg/h mit einer Temperatur von 161,5°C in den Zwangsumlaufentspannungsverdampfer rückgeführt.

Die anderen 571 kg/h davon werden entgast und mit Methanol verdünnt der Rückstandsverbrennung zugeführt.

Die im Zwangsumlaufentspannungsverdampfer gebildeten Spaltgase werden durch das zugeführte Unterstützungsgas in die aufsitzende Reaktifikationskolonne gefördert und steigen in dieser in absteigender Rücklaufflüssigkeit auf.

Aus dem Kopf der Rektifikationskolonne wird in einer Menge von 39514 kg/h ein Gasgemisch (umfassend Kreisgas und Spaltgas) herausgeführt (Temp. = 94,4°C, Druck = 1,60 bar) und in einem im Gleichstrom betriebenen Sprühkühler (Quench 2) durch direkte Küh-

23

lung auf eine Temperatur von 59,9°C abgekühlt und partial kondensiert.

Das nach der Direktkühlung verbleibende Gasgemisch wird in einer Menge von 27510 kg/h und mit nachfolgender Zusammensetzung in den Sumpfraum der Kondensationskolonne (nicht getaucht) rückgeführt:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 7,5140 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,1106 Gew.-% Essigsäure, |
| 10 | 2,7934 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0064 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0001 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,1603 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0024 Gew.-% Propionsäure, |
| 15 | 0,0034 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0001 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0012 Gew.-% Allylformiat, |
| | 0,0003 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 0,0041 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| 20 | 4,3751 Gew.-% Sauerstoff, |
| | 1,9610 Gew.-% CO ₂ , |
| | 0,6411 Gew.-% CO, |
| | 0,5989 Gew.-% Propan, |
| | 0,2928 Gew.-% Propylen und |
| 25 | 81,5349 Gew.-% Stickstoff. |

Als Quenchflüssigkeit 2 wird ein Gemisch aus 300 kg/h dem Sumpf der Kondensationskolonne entnommener Sumpfflüssigkeit und bei der Direktkühlung im Quench 2 gebildetem Kondensat verwendet.

30 128713 kg/h dieses Gemisches werden durch indirekte Kühlung auf 32°C abgekühlt und im Sprühkühler 2 versprüht. 12304 kg/h desselben Gemisches werden mit einer Temperatur von 59,9°C auf den obersten Dual-Flow-Boden der Rektifikationskolonne als Rücklauf-
flüssigkeit rückgeführt.

35

Die Zusammensetzung der Quenchflüssigkeit 2 lautet:

| | |
|----|-----------------------------|
| | 92,9743 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,6443 Gew.-% Essigsäure, |
| 40 | 4,7794 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0204 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0356 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0294 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,0506 Gew.-% Furfurale, |
| 45 | 0,0007 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0020 Gew.-% Allylformiat, |
| | 0,0093 Gew.-% Benzaldehyd, |

24

- 0,2050 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
0,0181 Gew.-% Benzoesäure,
0,0236 Gew.-% Phthalsäureanhydrid,
0,5143 Gew.-% Diacrylsäure,
5 0,5950 Gew.-% Polyacrylsäure (Michael-Addukte),
0,0119 Gew.-% Phenothiazin,
0,0163 Gew.-% MEHQ,
0,0685 Gew.-% sonstige hochsiedende Bestandteile, und
0,0012 Gew.-% Sauerstoff.

10

In den Sumpfraum der Kondensationskolonne ist ein Zentrifugal-tropfenabscheider integriert, der verhindert, dass Tröpfchen der Sumpfflüssigkeit aus dem Sumpfraum heraus nach oben mitgerissen werden.

15

Der Sumpfraum der Kondensationskolonne ist, wie bereits erwähnt, auf einer Kolonnenhöhe (wie alle Höhen vom Sumpfboden aus gerechnet) von 7,80 m durch einen ersten Fangboden (Sammelboden; Kaminböden mit 16 etwa gleichverteilten bedachten Kaminen; Kamindurchmesser: 600 mm; Kaminhöhe: 1 m) abgeschlossen.

Der Sammelboden ist doppelwandig mit 2° Gefälle nach Innen und mit zentraler Abzugstasse und Abzugsstützen (DN ~ 200) gestaltet. Der freie Gasquerschnitt beträgt ca. 30 %.

25

Von diesem ersten Fangboden werden, wie bereits erwähnt, 72629 kg/h Flüssigkeit entnommen und in den Sprühkühler 1 geführt.

30 Die Sumpftemperatur beträgt 110,8°C. Der Druck liegt bei 1,48 bar.

2,0 m oberhalb des ersten Fangbodens befindet sich der erste von zunächst 15 Dual-Flow-Böden. Diese Dual-Flow-Böden (Lochdurchmesser einheitlich 14 mm, Lochanzahl einheitlich 33678, Öffnungsverhältnis einheitlich 18 %) sind äquidistant angebracht mit einem Bodenabstand von 380 mm. Die Durchtrittsöffnungen bestehen aus kreisrunden Öffnungen des einheitlichen Durchmessers von 14 mm, wobei der Stanzgrat in der Trennkolonne nach unten zeigt. Das Öffnungsverhältnis beträgt ca. 20 %. Die Anordnung der Mittelpunkte der Durchtrittskreise folgt einer strengen Dreiecksteilung. Der nächstliegende Abstand zweier Kreismittelpunkte liegt bei 30 mm.

Der fünfzehnte Dual-Flow-Boden ist als Verteilerboden gestaltet.

45 Zu diesem Zweck enthält er zwei Einsteckrohre (DN ~ 150) mit 40 Auslaufbohrungen (Durchmesser: 15 mm) je Einsteckrohr.

25

Die erste Serie von Dual-Flow-Böden wird mit einem zweiten Fangboden (Sammelboden; Kaminboden mit 16 ca. gleichmäßig verteilten bedachten Kaminen; Kaminhöhe ca. 1,70 m, Zentrale Abzugstasse mit Abzugsstutzen (DN ~ 250), freier Gasquerschnitt von ~ 30 %) abgeschlossen, der 1,50 m oberhalb des letzten Dual-Flow-Bodens untergebracht ist.

Von diesem zweiten Fangboden wird bei 1,47 bar kontinuierlich rohe Acrylsäure mit einer Temperatur von 100,6°C entnommen, die wie folgt zusammengesetzt:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 96,9126 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,4500 Gew.-% Essigsäure, |
| | 1,5250 Gew.-% Wasser, |
| 15 | 0,0137 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,0015 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,0088 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0638 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,2000 Gew.-% Furfurale, |
| 20 | 0,0027 Gew.-% Allylacrylate, |
| | 0,0003 Gew.-% Allylformiat, |
| | 0,0467 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 0,2164 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| | 0,5281 Gew.-% Diacrylsäure, |
| 25 | 0,0120 Gew.-% Phenothiazin, |
| | 0,0180 Gew.-% MEHQ, und |
| | 0,0004 Gew.-% Sauerstoff. |

455993 kg/h der dem zweiten Fangboden entnommenen rohen Acrylsäure wird durch indirekten Wärmetausch auf 110,6°C erwärmt und unmittelbar unterhalb des dem zweiten Fangboden nach oben folgenden Dual-Flow-Bodens in die Kondensationskolonne rückgeführt.

91045 kg/h der dem zweiten Fangboden entnommenen rohen Acrylsäure werden mehrstufig durch indirekten Wärmetausch (bevorzugt wärmeintegriert gegen in die Kondensationskolonne rückzuführende Mutterlauge) auf eine Temperatur von 29°C abgekühlt. Dann werden der abgekühlten rohen Acrylsäure 1099 kg/h Wasser zugefügt. Das resultierende Gemisch wird durch nochmaligen indirekten Wärmeaustausch auf 20°C abgekühlt und dann in zwei bis drei Kühleisenscheibenkristallisatoren geführt. Dabei handelt es sich jeweils um einen Trog, in welchem 20 bis 24 gewischte kreisförmige Kühlplatten (die innerlich von einem Kühlmedium (Gemisch aus Wasser und Glykol; Glykolanteil = 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%) durchflossen werden) im äquidistanten Abstand von 20 bis 40 cm hintereinander hängend angeordnet sind (Plattendurchmesser typisch 2 bis 4 m, bevorzugt 2,5 bis 3 m). Das Kühl-

26

medium wird dabei im Gegenstrom zum kristallisierenden Gemisch durch den Kristallisator von Kühleisplatte zu Kühleisplatte weiterge-
reicht. Es kann aber auch aufgeteilt auf 2 bis 3 parallele Ströme über die Kühlplatten geführt werden. Die Eintrittstemperatur des
5 Kühlmediums (der Sole) beträgt -2 bis +5°C. Die Austrittstemperatur liegt 2 bis 7°C höher. Durch das Wischen der Kühlplatten wird die Ausbildung einer Kristallschicht unterdrückt. Die angewässerte rohe Acrylsäure wird von hinten nach vorne
kontinuierlich durch den Kristaller geführt (gepumpt oder über-
10 lauf geregelt). Die einphasige angewässerte rohe Acrylsäure verdickt dabei (Verweilzeit 0,5 bis 4 h, bevorzugt 1,5 bis 2,5 h) zu einer zweiphasigen, Acrylsäurekristalle als feste Phase enthaltenden Suspension einer Temperatur von 6 bis 11°C und einem Feststoffgehalt am Austritt von 20 bis 35 Gew.-%. Die Drehzahl
15 der Wischer beträgt 2 bis 15 Umdrehungen je Minute, bevorzugt 4 bis 10 Umdrehungen je Minute. Die die Wischer treibende, zentriert durch die Kühleisplatten geführte Welle, ist mit wassergespülten Stopfbuchspackungen (Packungsschnüre aus Teflon oder Graphit) abgedichtet.

20

- Auf dem Umfang der Kühleisplatten, wo nicht gewischt werden kann, ist ein Hohlprofil (z.B. in einfachster Ausführungsform ein Rohr) aufgebracht (z.B. aufgeschweißt), das mittels eines zweiten Wärmeträgers (z.B. ebenfalls Wasser/Glykol Gemisch) beheizt wird
25 (auf eine Temperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur; meist aus dem Temperaturbereich 8 bis 20°C, bevorzugt 10 bis 14°C). Diese Umfangbeheizungen werden mit dem zweiten Wärmeträger parallel angeströmt.
- 30 Darüber hinaus sind die Wischer in radialer Richtung bevorzugt segmentiert (≥ 2 , ≤ 6 Segmente in der Regel). Die spezifische Anpresskraft der Wischer liegt im eingebauten Zustand senkrecht zur Kühlfläche bei 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 5 N pro cm aktiver Wischkantenlänge. Zusätzlich zu den Wischern treibt die Welle
35 Paddel an (zwischen zwei Kühleisplatten und vor der ersten und letzten Kühleisplatte zweckmäßig jeweils zwei in symmetrischer Anordnung), die eine verbesserte Durchmischung bewirken.

- Im in Förderrichtung der Suspension hinteren Teil des Kristallisators (bevorzugt hinter der letzten Kühleisplatte) wird die
40 Suspension über ein angeschlossenes Rohr (zweckmäßigerweise getaucht angebracht; alternativ kann die Suspension über ein Überlaufwehr in einen gerührten Sammelbehälter fließen, von dem aus die Waschkolonnen beschickt werden) zu hydraulischen Schmelze-
45 Waschkolonnen geführt, wie sie in der DE-A 10156016 und in der DE-A 10223058 beschrieben sind, um die Mutterlauge vom Suspensionskristallinat abzutrennen. Die Beschickung der Waschko-

lonnen mit Kristallsuspension erfolgt mittels einer Kreisel- oder Kreiskolbenpumpe. Die Steuerstrompumpe ist ebenfalls als Kreiskolbenpumpe oder als Kreiselpumpe mit Regelventil ausgeführt. Der Druck am unteren Ende einer Waschkolonne ist üblicherweise ≥ 100 mbar und ≤ 5 bar kleiner als der Druck am Kopf der Waschkolonne. Der Kopfdruck beträgt in der Regel bis zu 6 bar, meist 0,5 bis 4 bar. Die Messerdrehzahl liegt meist bei Werten > 0 und ≤ 100 /min, bzw. ≤ 60 /min. Die Temperatur im Schmelzkreis beträgt normal 13 bis 16°C. Die Erfassung der Filtrationsfront wird gemäß der DE-A 10036880 über 2 bis 4 optische Sensoren vorgenommen. Die Waschfront wird mittels Temperaturmessung im Kristallbett geregelt.

Die Gesamthöhe des Kristallbetts liegt typisch bei 300 bis 1500 mm, meist bei 400 bis 1000 mm. Die Waschfront befindet sich typisch 10 bis 400 mm, meist bei 20 bis 250 mm oberhalb des Messers. Als Schmelzkreispumpe eignet sich eine Kreiselpumpe mit produktseitiger Spülung der Wellenabdichtung (Gleitringdichtung) oder eine magnetgekuppelte Pumpe mit erhöhter Gleitlagerspülung. Die Umlaufmenge im Schmelzkreis beträgt 2 bis 30; meist 5 bis 20 m³/h pro Tonne mit dem Messer abgetragenen gereinigtem Kristallisat. Die Stabilisierung des Schmelzkreises erfolgt mittels 100 bis 300 Gew.-ppm MEHQ. Zusätzlich wird in den Schmelzkreis Luft eingetragen, deren Überschuss (= nicht in der Waschsammelze gelöster Anteil) vor Eintritt der Waschsammelze in die Waschkolonne via Gasabscheider abgetrennt wird

[a] Zur Herstellung einer veresterungsgerechten Acrylsäure ist es ausreichend die Abtrennung des Suspensionskristallisats anstelle in einer Schmelze-Waschkolonne mittels einer Zentrifuge (z.B. einer 2- oder 3-stufigen Schubzentrifuge) durchzuführen. Geeignete Siebspaltweiten liegen bei 150 bis 300 µm; anwendbare Zentrifugalbeschleunigungen liegen bei 500 bis 900 g, meist 600 bis 800 g; geeignet sind Hubzahlen von 40 bis 80 Schüben/min..

Vorzugsweise werden die auf der 2. oder 3. Stufe der Zentrifuge abgetrennten Kristalle mit 0,15 bis 0,3 kg Waschflüssigkeit pro kg Kristallisat gewaschen. Die Temperatur der Waschflüssigkeit liegt bei 15 bis 30°C, bevorzugt bei 20 bis 30°C. Zur Vermeidung von Ablagerungen wird der Feststoffabwuschschacht der Zentrifuge mit auf 15 bis 30°C temperierter Spülflüssigkeit gespült. Spül- und Waschflüssigkeit sind bevorzugt aufgeschmolzenes, über die Zentrifuge abgetrenntes und gewaschenes Kristallisat. Zur Vermeidung von Ablagerungen und Verkrustungen ist es zweckmäßig, das Zentrifugengehäuse, das Suspensionszuführrohr und das Waschflüssigkeitszuführrohr auf

28

- eine Temperatur $\geq 15^{\circ}\text{C}$ und $\leq 40^{\circ}\text{C}$ zu temperieren. Der Produktraum der Zentrifuge wird zweckmäßig mit Stickstoff oder mit einem Gemisch aus Luft und Stickstoff inertisiert. Die Wellenabdichtung wird mit Gas (z.B. Stickstoff oder ein Gemisch aus Luft und Stickstoff) oder mit Wasser gespült.
- 5
- b) Alternativ zur Suspensionskristallisation kann auch eine Schichtkristallisation (z.B. Fallfilmkristallisation gemäß EP-A 616998 oder voll durchströmtes Rohr) mit 3 oder mehr (z.B. 3 bis 4) Reinigungsstufen angewendet werden. Anstelle
- 10
- die Mutterlauge einer nachgehenden Reinigungsstufe in eine vorgehende Reinigungsstufe rückzuführen, kann man sie auch gemeinsam in die Kondensationsskolonne rückführen.)
- 15
- Den Schmelzkreisen, die durch den Zusatz von 3 kg/h MEHQ stabilisiert werden, werden 19584 kg/h an Reinacrylsäure der nachfolgenden Zusammensetzung entnommen:
- 20
- 99,8360 Gew.-% Acrylsäure,
0,0950 Gew.-% Essigsäure,
0,0332 Gew.-% Wasser,
0,0203 Gew.-% Propionsäure,
0,0001 Gew.-% Furfurale,
0,0001 Gew.-% Maleinsäureanhydrid,
- 25
- 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure, und
0,0150 Gew.-% MEHQ.
- Sie eignet sich in hervorragender Weise zur Herstellung von Superabsorbern auf der Basis von Poly-Na-Acrylat.
- 30
- In 834 kg/h der Reinacrylsäure werden 13 kg/h PTZ zur Herstellung einer Inhibitorlösung 1 gelöst. In 30 kg/h Inhibitorlösung 1 werden 19 kg/h MEHQ unter Bildung der Inhibitorlösung 2 gelöst.
- 35
- Die in den Waschkolonnen abgetrennte Mutterlauge wird zunächst in einen heizbaren Sammelbehälter und von dort in einen Tank gefahren. Von diesem wird sie wärmeintegriert auf 90°C erwärmt in einer Menge von 72564 kg/h auf den fünfzehnten Dual-Flow-Boden der Kondensationskolonne (von unten gerechnet) rückgeführt. Die
- 40
- Zusammensetzung dieser rückgeführten Mutterlauge ist wie folgt:
- 45
- 94,6506 Gew.-% Acrylsäure,
0,0539 Gew.-% Essigsäure,
3,4196 Gew.-% Wasser,
0,0172 Gew.-% Ameisensäure,
0,0018 Gew.-% Formaldehyd,
0,0111 Gew.-% Acrolein,

29

| | |
|----|------------------------------------|
| | 0,0746 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,2509 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0034 Gew.-% Allylacrylat, |
| | 0,0003 Gew.-% Allylformiat, |
| 5 | 0,0586 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 0,2715 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| | 0,6625 Gew.-% Diacrylsäure, |
| | 0,0151 Gew.-% Phenothiazin, |
| | 0,0233 Gew.-% MEHQ, und |
| 10 | 0,0005 Gew.-% Sauerstoff. |

2,9 m oberhalb des zweiten Fangbodens befindet sich in der Kondensationskolonne der erste von 21 weiteren Dual-Flow-Böden der bereits beschriebenen Art (Lochdurchmesser wieder einheitlich
 15 14 mm, Lochanzahl jedoch einheitlich 32020 und Öffnungsverhältnis einheitlich 17,4 %), die wieder äquidistant mit einem Bodenabstand von 380 mm angeordnet waren. Der letzte dieser 21 Dual-Flow-Böden ist mit Überlaufrinnen mit gezacktem Überlauf als Verteilerboden gestaltet.

20

800 mm oberhalb des letzten Dual-Flow-Bodens beginnt sich die Kondensationskolonne konisch zu erweitern. 500 mm oberhalb des letzten Dual-Flow-Bodens endet diese Erweiterung bei einem Kolonneninnendurchmesser von 6,50 m.

25

Auf dieser Höhe, d.h., 1,50 m oberhalb des letzten Dual-Flow-Bodens, beginnt eine äquidistante (Bodenabstand = 500 mm) Anordnung von 28 konventionellen, einflutigen Thormann-Böden. Die Thormann-Böden sind derart ausgestaltet, dass über die Anordnung der
 30 Treibschlitze in den Hauben der Thormann-Böden in in Querstrom-Richtung aufeinanderfolgenden Rinnen jeweils eine zueinander entgegengesetzte Strömungsrichtung der Flüssigkeit erzeugt wird.

Das Öffnungsverhältnis der Thormann-Böden beträgt 14 %. Das
 35 Verhältnis von Kaminfläche zu Schlitzaustrittsfläche beträgt 0,8. Die Kaminhöhe und die Höhe des Ablaufwehrs beträgt 40 mm. Die Bodenfreiheit der Glocke (Abstand zwischen Unterkante Schlitz und Boden) beträgt 10 mm. Die Schlitzhöhe beträgt 15 mm. Der Winkel zwischen ausgestellttem Schlitz und Längskante der Haube beträgt
 40 30 Grad. Die Länge der Längskante der Haube beträgt maximal 800 mm. Im Randbereich der Kolonne reduziert sich die Haubenlänge auf bis zu 200 mm aus Gründen der Anpassung an die Rundheit der Kolonne. Der Abstand zwischen zwei in Querstromrichtung auf einer Linie befindlichen Hauben beträgt 66 mm. Die Ablauffläche des Ab-
 45 laufschrägs beträgt 1,5 % bezogen auf die Querschnittsfläche des

30

Bodens. Die Breite zwischen den beiden unteren Längsrändern einer Haube beträgt 64 mm.

Auf der Höhe des obersten Thormann-Bodens beginnt sich die Trenn-
5 kolonne wieder konisch zu verengen. 700 mm oberhalb des obersten Thormann-Bodens ist diese Verengung abgeschlossen und der Kolonneninnendurchmesser wieder auf 6,00 m zurückgeschrumpft.

1,70 m oberhalb des obersten Thormann-Bodens befindet sich der
10 dritte Fangboden (Sammelboden, Kaminboden mit 16 ca. gleichmäßig verteilten bedachten Kaminen, Kaminhöhe = 1,50 m).

Vom dritten Fangboden werden 533818 kg/h Sauerwasser mit einer Temperatur von 68,6°C und bei einem Druck von 1,24 bar entnommen.

15

Die Zusammensetzung des Sauerwassers ist:

| | |
|----|---------------------------------|
| | 11,8864 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 4,1983 Gew.-% Essigsäure, |
| 20 | 80,6473 Gew.-% Wasser, |
| | 0,5365 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 2,3900 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,0153 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0092 Gew.-% Propionsäure, |
| 25 | 0,0016 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0132 Gew.-% Allylformiat, und |
| | 0,0001 Gew.-% MEHQ. |

29443 kg/h des entnommenen Sauerwassers (68,6°C) wird zusammen mit
30 der Inhibitorlösung 2 auf den obersten Thormann-Boden rückgeführt.

817 kg/h der Inhibitorlösung 1 werden (von unten betrachtet) auf den 19ten Thormann-Boden rückgeführt (mit einer Temperatur von
35 25°C und einem Druck von 1,10 bar).

7071 kg/h des entnommenen Sauerwassers werden der Verbrennung zugeführt.

40 298383 kg/h des entnommenen Sauerwassers werden mit einer Temperatur von 29°C auf den sechsten der nachfolgend zu beschreibenden Ventilböden (von unten gerechnet) rückgeführt.

198922 kg/h des entnommenen Sauerwassers werden mit einer
45 Temperatur von 22,5°C auf den obersten der nachfolgend zu beschreibenden Ventilböden rückgeführt.

31

2300 mm oberhalb des dritten Fangbodens sind in der Kondensationskolonne in äquidistanter Anordnung (Bodenabstand = 500 mm) 11 zweiflutige Ventilböden angebracht. Die Höhe des Ablaufwehrs beträgt 35 mm. Das Öffnungsverhältnis liegt bei 18 % und die Summe 5 der Ablaufflächen der Ablaufschächte von zwei aufeinanderfolgenden Ventilböden beträgt 10 % der Kolonnenquerschnittsfläche. Als Ventile wurden VV12-Ventile der Fa. Stahl, DE, Viernheim verwendet.

10 Der Druck am Kopf der Kolonne beträgt 1,2 bar.

Am Kolonnenkopf verlassen 171078 kg/h Abgas mit einer Temperatur von 35,2°C und der nachfolgenden Zusammensetzung die Trennkolonne:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 0,2651 Gew.-% Acrylsäure, |
| 15 | 0,0989 Gew.-% Essigsäure, |
| | 2,9333 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0059 Gew.-% Ameisensäure, |
| | 0,1720 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0002 Gew.-% Propionsäure, |
| 20 | 0,0002 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0013 Gew.-% Allylformiat, |
| | 2,1171 Gew.-% CO ₂ , |
| | 0,6921 Gew.-% CO, |
| | 0,6466 Gew.-% Propan, |
| 25 | 0,3161 Gew.-% Propylen |
| | 4,7235 Gew.-% O ₂ , und |
| | 88,0277 Gew.-% N ₂ . |

In einem indirekten Wärmetauscher wird das Abgas auf 38°C erwärmt 30 und anschließend werden 96984 kg/h dieses Abgases über einen Kreisgasverdichter als Verdünnungsgas in die Gasphasenoxidation und in die Rückspaltung geführt und 47094 kg/h des Abgases werden der Verbrennung zugeführt.

35 2. Vergleichsbeispiel

Wie das Beispiel, auf den Kopf der Rektifikationskolonne wird jedoch keine Rücklaufflüssigkeit geführt, d.h., der Quenchkreis 2 ist geschlossen und das durch die Rektifikationskolonne gasförmig 40 durchströmende Gemisch aus Spaltgas und Kreisgas wird direkt in den Sumpf der Kondensationskolonne geleitet. Die Kreisgasmenge wird auf 3900 kg/h reduziert, um die Spalttemperatur von 161,5°C beizubehalten. Die Wassermenge wird auf 1390 kg/h erhöht, um den Wassergehalt im Zulauf zur Suspensionskristallisation beizu- 45 behalten.

32

Bei gleichen Mengen ändert sich die Reinheit von über Seitenabzug entnommener roher Acrylsäure und in den Waschkolonnen abgetrennter Reinacrylsäure auf nachfolgende Spezifikationen:

5 rohe Acrylsäure:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 90,8894 Gew.-% Acrylsäure, |
| | 0,4500 Gew.-% Essigsäure, |
| | 1,2067 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0133 Gew.-% Ameisensäure, |
| 10 | 0,0015 Gew.-% Formaldehyd, |
| | 0,0093 Gew.-% Acrolein, |
| | 0,0649 Gew.-% Propionsäure, |
| | 2,9306 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0027 Gew.-% Allylacrylat, |
| 15 | 0,0001 Gew.-% Allylformiat, |
| | 3,2064 Gew.-% Benzaldehyd, |
| | 0,5816 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| | 0,6131 Gew.-% Diacrylsäure, |
| | 0,0120 Gew.-% Phenothiazin, |
| 20 | 0,0180 Gew.-% MEHQ, und |
| | 0,0003 Gew.-% Sauerstoff. |

Reinacrylsäure:

| | |
|----|------------------------------------|
| | 99,8331 Gew.-% Acrylsäure, |
| 25 | 0,0947 Gew.-% Essigsäure, |
| | 0,0332 Gew.-% Wasser, |
| | 0,0206 Gew.-% Propionsäure, |
| | 0,0014 Gew.-% Furfurale, |
| | 0,0003 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, |
| 30 | 0,0003 Gew.-% Diacrylsäure, |
| | 0,0150 Gew.-% MEHQ, und |
| | 0,0015 Gew.-% Benzaldehyd. |

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, bei dem man durch
5 heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation wenigstens
eines C₃-Vorläufers der Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff
an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei
erhöhter Temperatur ein Acrylsäure enthaltendes Produktgas-
10 gemisch erzeugt, die Temperatur des heißen, Acrylsäure ent-
haltenden Produktgasgemisches durch direkte Kühlung mit einer
Quenchflüssigkeit 1 zunächst verringert und anschließend das
abgekühlte, gegebenenfalls Teile an verdampfter Quenchflüs-
sigkeit 1 enthaltende, Produktgasgemisch in eine mit trenn-
15 wirksamen Einbauten ausgerüstete Kondensationskolonne leitet,
innerhalb der Kondensationskolonne in sich selbst aufsteigen
lässt, dabei fraktionierend kondensiert sowie im Seitenabzug
als Zielprodukt eine rohe Acrylsäure aus der Kondensationsko-
lonne entnimmt und aus dem Sumpf der Kondensationskolonne
20 Acrylsäure-Oligomere enthaltende Sumpfflüssigkeit oder über
einen unterhalb des Seitenabzugs für die rohe Acrylsäure ge-
legenen Seitenabzug Acrylsäure-Oligomere enthaltende Schwer-
siederfraktion oder ein Gemisch aus solcher Acrylsäure-Oligo-
mere enthaltender Sumpfflüssigkeit und Schwersiederfraktion
25 aus der Kondensationskolonne entnimmt und als Quenchflüssig-
keit 1 verwendet, den beim Abkühlen des Produktgasgemisches
nicht verdampften Teil der Quenchflüssigkeit 1, gegebenen-
falls über den Sumpf oder über die Schwersiederentnahme der
Kondensationskolonne oder über beide sowie gegebenenfalls
über einen Wärmetauscher, im Kreis führt und als Auslass
30 einen Teil der Quenchflüssigkeit 1 aus diesem Kreislauf aus-
schleust und einem Spaltgefäß zuführt sowie in selbigem die
im Auslass der Quenchflüssigkeit 1 enthaltenen Acrylsäure-
Oligomere bei erhöhter Temperatur in Acrylsäure rückspaltet
und dabei aus der Flüssigphase gasförmig entweichende, Acryl-
35 säure enthaltende, Spaltgase in den Kreislauf der Quenchflüs-
sigkeit 1 oder in die Kondensationskolonne oder in den Kreis-
lauf der Quenchflüssigkeit 1 und in die Kondensationskolonne
rückführt, wobei diese Rückführung gasförmig, oder konden-
siert, oder teilkondensiert erfolgen kann, dadurch gekenn-
40 zeichnet, dass die Spaltgase vor ihrer Rückführung einer Ge-
genstrom-Rektifikation unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
C₃-Vorläufer Propylen, oder Acrolein, oder ein Gemisch aus
45 Propylen und Acrolein ist.

34

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die Gegenstrom-Rektifikation der Spaltgase in einer Rek-
tifikationskolonne durchgeführt wird, die als trennwirksame
Einbauten ausschließlich Dual-Flow-Böden enthält.
- 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Rückspaltung der im Auslass der Quench-
flüssigkeit 1 enthaltenen Acrylsäure-Oligomere ohne Zusatz
eines Spaltkatalysators erfolgt.
- 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass als Spaltgefäß ein Zwangsumlaufentspannungs-
verdampfer verwendet wird.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Rückspaltung der im Auslass der Quench-
flüssigkeit 1 enthaltenen Acrylsäure-Oligomere bei einem
Arbeitsdruck von 1 bar bis 2 bar durchgeführt wird.
- 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Auslass der Quenchflüssigkeit 1 nicht un-
mittelbar in das Spaltgefäß sondern über die diesem aufge-
setzte Rektifikationskolonne in das Spaltgefäß geführt wird.
- 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Gegenstrom-Rektifikation der Spaltgase in
einer Rektifikationskolonne erfolgt, die von einem Sauerstoff
enthaltenden Gas durchströmt wird.
- 30
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Spaltgefäß und die Rektifikationskolonne,
in der die Gegenstrom-Rektifikation der Spaltgase erfolgt,
von einem Sauerstoff enthaltenden Gas durchströmt werden.
- 35
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
dass das Sauerstoff enthaltende Gas Kreisgas ist.
- 40
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Rücklaufflüssigkeit für die Gegenstrom-
Rektifikation der Spaltgase durch direkte Kühlung der Spalt-
gase erzeugt wird.
- 45
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekenn-
zeichnet, dass zum Zweck der Polymerisationsinhibierung der
Gegenstrom-Rektifikation der Spaltgase der Rücklaufflüssig-

35

keit Polymerisationsinhibitor enthaltende Quenchflüssigkeit 1 zugesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 Polymerisationsinhibitor para-Methoxyphenol, oder Phenthiazin, oder ein Gemisch aus para-Methoxyphenol und Phenthiazin verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführung der Spaltgase nach ihrer Gegenstrom-Rektifikation gasförmig in den Sumpfraum der Kondensationskolonne erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensationskolonne eine solche ist, die
15 von unten nach oben, zunächst Dual-Flow-Böden und daran anschließend hydraulisch abgedichtete Querstromböden als trennwirksame Einbauten enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das, gegebenenfalls Teile an verdampfter
20 Quenchflüssigkeit 1 enthaltende, Produktgasgemisch in den Sumpfraum der Kondensationskolonne und der beim Abkühlen des Produktgasgemisches nicht verdampfte Teil der
25 Quenchflüssigkeit 1 über den Sumpf der Kondensationskolonne im Kreis geführt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die über Seitenabzug aus der Kondensationskolonne entnommene rohe Acrylsäure kristallisativ weitergereinigt und von der dabei anfallenden Mutterlauge in die Kondensationskolonne rückgeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die
35 Kristallisation eine Suspensionskristallisation ist.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Suspensionskristallisat in einer Waschkolonne von der Mutterlauge abgetrennt wird.
20. Verwendung des nach einem Verfahren gemäß Anspruch 19 erhaltenen Suspensionskristallisats zur Herstellung von Polyacrylaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/44 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | DE 199 24 532 A (BASF AG) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application column 1, line 3 - line 9 column 1, line 46 - line 55 column 4, line 1 - line 30 | 1-19 |
| X | column 1, line 10 - line 12 column 9, line 45 - column 12, line 57; claims ----- -/-- | 20 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2004

Date of mailing of the international search report

20/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | DE 199 24 533 A (BASF AG) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application column 1, line 3 - line 24 column 2, line 5 - column 3, line 8 column 6, line 46 - line 52; claims; examples | 1-19 |
| X | column 1, line 25 - line 27 column 8, line 18 - column 11, line 47 ----- | 20 |
| X | WO 01/077056 A (MUELLER ENGEL KLAUS JOACHIM ; BASF AG (DE); ECK BERND (DE); BAUMANN DI) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application the whole document ----- | 20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11015

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19924532 | A | 30-11-2000 | DE 19924532 A1 | 30-11-2000 |
| | | | BR 0008815 A | 18-12-2001 |
| | | | CN 1343196 T | 03-04-2002 |
| | | | WO 0053561 A1 | 14-09-2000 |
| | | | EP 1159249 A1 | 05-12-2001 |
| | | | JP 2002539105 T | 19-11-2002 |
| | | | US 6679939 B1 | 20-01-2004 |
| DE 19924533 | A | 30-11-2000 | DE 19924533 A1 | 30-11-2000 |
| | | | BR 0008823 A | 15-01-2002 |
| | | | CN 1343195 T | 03-04-2002 |
| | | | DE 50003359 D1 | 25-09-2003 |
| | | | WO 0053560 A1 | 14-09-2000 |
| | | | EP 1163201 A1 | 19-12-2001 |
| | | | JP 2002539104 T | 19-11-2002 |
| | | | US 6498272 B1 | 24-12-2002 |
| WO 0177056 | A | 18-10-2001 | DE 10017903 A1 | 18-10-2001 |
| | | | DE 10036881 A1 | 07-02-2002 |
| | | | DE 10036880 A1 | 07-02-2002 |
| | | | DE 10039025 A1 | 21-02-2002 |
| | | | AU 4652801 A | 23-10-2001 |
| | | | BR 0109929 A | 27-05-2003 |
| | | | CN 1422240 T | 04-06-2003 |
| | | | CZ 20023376 A3 | 14-05-2003 |
| | | | WO 0177056 A1 | 18-10-2001 |
| | | | EP 1272453 A1 | 08-01-2003 |
| | | | JP 2003530376 T | 14-10-2003 |
| | | | US 2003060661 A1 | 27-03-2003 |
| | | | BR 0112794 A | 01-07-2003 |
| | | | WO 0209839 A1 | 07-02-2002 |
| | | | EP 1305097 A1 | 02-05-2003 |
| | | | US 2003175159 A1 | 18-09-2003 |

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C51/44 C07C57/04 | | |
|---|---|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | DE 199 24 532 A (BASF AG) 30. November 2000 (2000-11-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 9 Spalte 1, Zeile 46 - Zeile 55 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 30 | 1-19 |
| X | Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 12 Spalte 9, Zeile 45 - Spalte 12, Zeile 57; Ansprüche ----- -/- | 20 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Februar 2004 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20/02/2004 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter - Seelmann, M |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| Y | DE 199 24 533 A (BASF AG) 30. November 2000 (2000-11-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 24 Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 8 Spalte 6, Zeile 46 - Zeile 52; Ansprüche; Beispiele | 1-19 |
| X | Spalte 1, Zeile 25 - Zeile 27 Spalte 8, Zeile 18 - Spalte 11, Zeile 47 ----- | 20 |
| X | WO 01/077056 A (MUELLER ENGEL KLAUS JOACHIM ; BASF AG (DE); ECK BERND (DE); BAUMANN DI) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- | 20 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11015

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19924532 A | 30-11-2000 | DE 19924532 A1 | 30-11-2000 |
| | | BR 0008815 A | 18-12-2001 |
| | | CN 1343196 T | 03-04-2002 |
| | | WO 0053561 A1 | 14-09-2000 |
| | | EP 1159249 A1 | 05-12-2001 |
| | | JP 2002539105 T | 19-11-2002 |
| | | US 6679939 B1 | 20-01-2004 |
| DE 19924533 A | 30-11-2000 | DE 19924533 A1 | 30-11-2000 |
| | | BR 0008823 A | 15-01-2002 |
| | | CN 1343195 T | 03-04-2002 |
| | | DE 50003359 D1 | 25-09-2003 |
| | | WO 0053560 A1 | 14-09-2000 |
| | | EP 1163201 A1 | 19-12-2001 |
| | | JP 2002539104 T | 19-11-2002 |
| | | US 6498272 B1 | 24-12-2002 |
| WO 0177056 A | 18-10-2001 | DE 10017903 A1 | 18-10-2001 |
| | | DE 10036881 A1 | 07-02-2002 |
| | | DE 10036880 A1 | 07-02-2002 |
| | | DE 10039025 A1 | 21-02-2002 |
| | | AU 4652801 A | 23-10-2001 |
| | | BR 0109929 A | 27-05-2003 |
| | | CN 1422240 T | 04-06-2003 |
| | | CZ 20023376 A3 | 14-05-2003 |
| | | WO 0177056 A1 | 18-10-2001 |
| | | EP 1272453 A1 | 08-01-2003 |
| | | JP 2003530376 T | 14-10-2003 |
| | | US 2003060661 A1 | 27-03-2003 |
| | | BR 0112794 A | 01-07-2003 |
| | | WO 0209839 A1 | 07-02-2002 |
| | | EP 1305097 A1 | 02-05-2003 |
| | | US 2003175159 A1 | 18-09-2003 |